

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07140635 A**

(43) Date of publication of application: **02.06.95**

(51) Int. Cl.

**G03F 1/08**  
**G03F 1/14**  
**H01L 21/027**  
**H01L 21/3065**

(21) Application number: **05285327**

(22) Date of filing: **15.11.93**

(30) Priority: **21.11.92 JP 04335523**  
**19.04.93 JP 05 91445**

(71) Applicant: **ULVAC SEIBAKU KK MITSUBISHI  
ELECTRIC CORP**

(72) Inventor: **TOKU AKIHIKO**  
**KOBAYASHI RYOICHI**  
**YOSHIOKA NOBUYUKI**  
**MIYAZAKI JUNJI**  
**WATAKABE YAICHIRO**

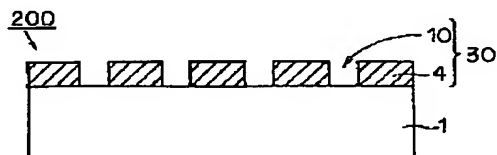
(54) **PHASE SHIFT MASK AND ITS PRODUCTION AND  
EXPOSURE METHOD USING THE PHASE SHIFT  
MASK**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the phase shift mask having high quality and the process for production thereof by decreasing processes at the time of producing the phase shift mask and to provide the exposure method using the phase shift mask.

CONSTITUTION: A second light transparent part 4 of the phase shift mask 200 is composed of molybdenum silicide oxynitride or molybdenum silicide oxide 4, of which the phase difference attains 180° and transmittance is 5 to 40%. A molybdenum silicide oxynitride film or molybdenum silicide oxide film is formed by using a sputtering method in the production stage for the second light transparent part 4. As a result, the second light transparent part is formed by using the conventional sputtering device and since the etching stage of the phase shifter parts is just once, the probability of generating defects and errors in the production stage is lowered.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-140635

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/08	A			
1/14	G			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 P
		7352-4M		5 2 8
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 23 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-285327

(22) 出願日 平成5年(1993)11月15日

(31) 優先権主張番号 特願平4-335523

(32) 優先日 平4(1992)11月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-91445

(32) 優先日 平5(1993)4月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000101710

アルバック成膜株式会社

埼玉県秩父市大字寺尾2804番地

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 鷹 昭彦

埼玉県秩父市大字寺尾2562-2

(72) 発明者 小林 良一

埼玉県秩父市大字寺尾2341-1

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

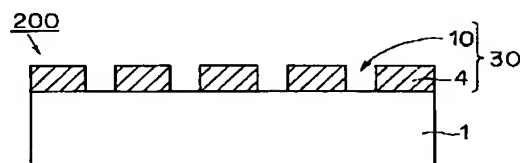
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相シフトマスクおよびその製造方法ならびにその位相シフトマスクを用いた露光方法

## (57) 【要約】

【目的】 位相シフトマスクの製造時のプロセスの低減を図り、高品質の位相シフトマスクおよびその製造方法を提供し、かつ、その位相シフトマスクを用いた露光方法を提供する。

【構成】 位相シフトマスク200の第2の光透過部4が、位相差が180°となり透過率が5〜40%を有するモリブデンシリサイド酸化窒化物またはモリブデンシリサイド酸化物4から構成されている。また、この第2の光透過部4の製造工程においては、スパッタリング法を用いて、モリブデンシリサイド酸化窒化物またはモリブデンシリサイド酸化膜を形成している。これにより、従来のスパッタリング装置を用いて、第2の光透過部を形成し、また、位相シフト部のエッチング工程も1回となるために、製造工程における欠陥および誤差も生じる確率を低下させることが可能となる。



1: 石英基板 4: 第2の光透過部  
10: 第1の光透過部 30: 位相シフトパターン  
200: 位相シフトマスク

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光光を透過する基板と、  
この基板の主表面上に形成された位相シフトパターン  
と、を備え、  
前記位相シフトパターンは、  
前記基板が露出する第1の光透過部と、  
透過する露光光の位相と透過率とが、前記第1の光透過  
部を透過する露光光の位相に対して180°変換し、かつ、  
透過率が5～40%であり、単一の材料からなる第  
2の光透過部と、を有する位相シフトマスク。

【請求項2】 前記第2の光透過部は、金属の酸化物、  
金属の酸化窒化物、金属シリサイドの酸化物および金属  
シリサイドの酸化窒化物からなる群より選択される、1  
種類の材料からなる請求項1に記載の位相シフトマス  
ク。

【請求項3】 前記第2の光透過部は、クロムの酸化  
物、クロムの酸化窒化物、クロムの酸化窒化炭化物、モ  
リブデンシリサイドの酸化物およびモリブデンシリサイ  
ドの酸化窒化物からなる群より選択される、1種類の材  
料からなる請求項1に記載の位相シフトマスク。

【請求項4】 露光光を透過する基板の主表面上に、透  
過する露光光の位相を180°変換し、かつ5～40%  
の透過率を有する所定厚さの位相シフト膜をスパッタリ  
ング法を用いて形成する工程と、  
この位相シフト膜の上に、所定のパターンを有するレジ  
スト膜を形成する工程と、  
このレジスト膜をマスクとして、ドライエッチング法に  
より前記位相シフト膜のエッチングを行ない、前記基板  
が露出してなる第1の光透過部と前記位相シフト膜から  
なる第2の光透過部とを形成する工程と、を備えた位相  
シフトマスクの製造方法。

【請求項5】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
モリブデンシリサイドのターゲットを用い、アルゴンと  
酸素との混合ガス雰囲気中で、モリブデンシリサイド酸  
化物の膜を形成する工程を含む請求項4に記載の位相シ  
フトマスクの製造方法。

【請求項6】 前記混合ガスの各成分が占める体積百分  
率の範囲は、アルゴンが76～92%の範囲であり、残  
りが酸素である請求項5に記載の位相シフトマスクの製  
造方法。

【請求項7】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
モリブデンシリサイドのターゲットを用い、アルゴン、  
酸素および窒素の混合ガス雰囲気中で、モリブデンシリ  
サイド酸化窒化物の膜を形成する工程を含む請求項4に  
記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項8】 前記混合ガスの各成分を占める体積百分  
率の範囲は、アルゴンが65～79%、酸素が8～24  
%、窒素が3～20%である請求項7に記載の位相シフ  
トマスクの製造方法。

【請求項9】 前記位相シフト膜を形成する工程は、

クロムのターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合ガ  
ス雰囲気中で、クロム酸化物の膜を形成する工程を含む  
請求項4に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項10】 前記混合ガスの各成分が占める体積百  
分率の範囲は、アルゴンが36～97%の範囲であり、  
残りが酸素である請求項9に記載の位相シフトマスクの  
製造方法。

【請求項11】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
クロムのターゲットを用い、アルゴン、酸素および窒素  
の混合ガス雰囲気中で、クロム酸化窒化物の膜を形成す  
る工程を含む請求項4に記載の位相シフトマスクの製造  
方法。

【請求項12】 前記混合ガスの各成分が占める体積百  
分率の範囲は、アルゴンが48～90%、酸素が1～3  
9%、窒素が6～14%である請求項11に記載の位相  
シフトマスクの製造方法。

【請求項13】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
クロムのターゲットを用い、アルゴンと一酸化窒素との  
混合ガス雰囲気中で、クロム酸化窒化物の膜を形成する  
工程を含む請求項4に記載の位相シフトマスクの製造方  
法。

【請求項14】 前記混合ガスの各成分が占める体積百  
分率の範囲は、アルゴンが82～87%の範囲であり、  
残りが一酸化窒素である請求項13に記載の位相シフト  
マスクの製造方法。

【請求項15】 前記位相シフト膜を形成する工程は、  
クロムのターゲットを用い、アルゴン、酸素およびメタ  
ンの混合ガス雰囲気中で、クロム酸化窒化炭化物の膜を  
形成する工程を含む請求項4に記載の位相シフトマスク  
の製造方法。

【請求項16】 前記混合ガスの各成分が占める体積百  
分率の範囲が、アルゴンが78%～88%、酸素が2%  
～13%、メタンが8%～10%である請求項15に記  
載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項17】 前記位相シフトマスクを製造する工程  
は、  
帯電防止膜を形成する工程を含む請求項4に記載の位相  
シフトマスクの製造方法。

【請求項18】 前記帯電防止膜を形成する工程は、  
スパッタリング法により前記位相シフト膜を形成する工  
程と前記レジスト膜を形成する工程との間に、モリブデ  
ン膜を形成する工程を含む請求項17に記載の位相シフ  
トマスクの製造方法。

【請求項19】 前記帯電防止膜を形成する工程は、  
スパッタリング法により前記位相シフト膜を形成する工  
程と前記レジスト膜を形成する工程との間に、クロム膜  
を形成する工程を含む請求項17に記載の位相シフトマ  
スクの製造方法。

【請求項20】 前記位相シフト膜のエッチングを行な  
う工程は、

10

20

30

40

50

フッ化炭素と酸素との混合ガスを用いてドライエッチング法により行なう請求項5ないし請求項8のいずれか1項に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項21】 前記位相シフト膜のエッチングを行なう工程は、

塩化メチレンと酸素との混合ガス、塩素と酸素との混合ガスおよび塩素ガスからなる群より選択される1種類のガスを用いてドライエッチング法により行なう請求項9ないし請求項16のいずれか1項に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項22】 前記位相シフト膜を形成する工程は、前記位相シフト膜をスパッタリング法を用いて形成した後に、200℃以上の熱処理を行なう工程を含む請求項4に記載の位相シフトマスクの製造方法。

【請求項23】 パターン形成層の上にレジスト膜を塗布する工程と、

前記レジスト膜を、露光光を透過する基板の上に形成された、前記基板が露出する第1の光透過部と、透過する露光光の位相と透過率が前記第1の光透過部を透過する露光光の位相に対して180°変換し、かつ、透過率が5〜40%であり、単一の材料からなる第2の光透過部とを有する位相シフトパターンを有する位相シフトマスクを用いて露光する工程と、を備えた位相シフトマスクを用いた露光方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、位相シフトマスクに関し、特に、露光波長の光を減衰させる減衰型の位相シフトマスクの構造およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路における高集積化および微細化には目ざましいものがある。それに伴い、半導体基板（以下、単にウェハと称す）上に形成される回路パターンの微細化も急速に進んできている。

【0003】 中でも、フォトリソグラフィ技術が、パターン形成における基本技術として広く認識されるところである。よって、今日までに種々の開発、改良がなされてきている。しかし、パターンの微細化は止まるところを知らず、パターンの解像度向上への要求もさらに強いものとなってきている。

【0004】 一般に、縮小露光方法を用いたフォトリソグラフィ技術における解像限界 $R$  (nm) は、 $R = k_1 \cdot \lambda / (NA) \cdots (1)$ と表わされる。ここで、 $\lambda$ は使用する光の波長 (nm)、 $NA$ はレンズの開口数、 $k_1$ はレジストプロセスに依存する定数である。

【0005】 上式からわかるように、解像限界の向上を図るためには、 $k_1$ と $\lambda$ との値は小さくし、 $NA$ の値は大きくすればよい。つまり、レジストプロセスに依存す

る定数を小さくするとともに、短波長化や高 $NA$ 化を進めればよいのである。

【0006】 しかし、光源やレンズの改良は技術的に難しく、また短波長化および高 $NA$ 化を進めることによって、光の焦点深度 $\delta$  ( $\delta = k_2 \cdot \lambda / (NA)^2$ ) が浅くなり、かえって解像度の低下を招くといった問題も生じてくる。

【0007】 ここで、図31(a), (b), (c)を参照して、従来のフォトマスクを使用したときのマスク断面、マスク上の電場およびウェハ上の光強度について説明する。

【0008】 まず、図31(a)を参照して、マスク断面の構造について説明する。ガラス基板1上には、クロムなどからなる金属マスクパターン2が形成されている。

【0009】 次に、図31(b)を参照して、マスク上の電場は、マスクパターンに沿った電場となる。しかし、図31(c)を参照して、ウェハ上の光強度は、微細なパターンの転写の場合隣合ったパターン像においては、マスクを透過した光が、光の回折現象および干渉効果により光の重なり合う部分において、互いに強め合うことになる。この結果、ウェハ上の光強度の差が小さくなってしまい、解像度が低下するといった問題点があった。

【0010】 これを解決するフォトマスクとして、たとえば特開昭57-62052号公報および特開昭58-173744号公報により、位相シフトマスクによる位相シフト露光法が提案されている。

【0011】 ここで、図32(a), (b), (c)を参照して、特開昭58-173744号公報に開示された位相シフトマスクによる位相シフト露光法について説明する。

【0012】 図32(a)は位相シフトマスクの断面を示している。図32(b)は、マスク上の電場を示している。図32(c)は、ウェハ上の光強度が示されている。

【0013】 まず、図32(a)を参照して、ガラス基板1上に形成されたクロムマスクパターン2の開口部には、1つおきにシリコン酸化膜などの透明絶縁膜よりなる位相シフト6を設けることにより位相シフトマスクを形成している。

【0014】 次に、図32(b)を参照して、この位相シフトマスクを透過した光によるマスク上の電場は、その位相が交互に180度反転して構成されている。そのため、隣合ったパターン像においては、位相シフトマスクを透過した光は重なり合う光の位相が反転する。

【0015】 したがって、光の干渉効果により、光の重なり合う部分において互いに打ち消しあうことになる。この結果、図32(c)に示すように、ウェハ上の光強度の差は十分となり、解像度の向上を図ることが可能と

なる。

【0016】しかし、上記位相シフトマスクは、ライン・アンド・スペースなどの周期的なパターンに対しては非常に有効ではあるが、パターンが複雑な場合には、位相シフトの配置等が非常に困難となり、任意のパターンには設定できないという問題点があった。

【0017】そこで、さらに上記問題点を解決する位相シフトマスクとして、たとえば、「JJAP Series 5 Proc. of 1991 Intern. MicroProcess Conference p. 3-9」および「特開平4-136854号公報」において、減衰型の位相シフトマスクが開示されている。以下、特開平4-136854号公報に開示された、減衰型の位相シフトマスクについて説明する。

【0018】図33を参照して、図33(a)は、上記減衰型の位相シフトマスクの断面図を示す図である。図33(b)はマスク上の電場を示す図である。図33(c)はウェハ上の光強度を示す図である。

【0019】まず、図33(a)を参照して、位相シフトマスク100の構造は、露光光を透過する石英基板1と、この石英基板1の主表面上に形成された、上記主表面を露出する第1の光透過部10と、透過する露光光の位相を前記第1の光透過部10を透過する露光光の位相に対して180°変換する第2の光透過部20を含む所定の露光パターンを有する位相シフトパターン30とを備えている。

【0020】また、上述した第2の光透過部20は、露光光に対する透過率は5〜40%のクロム層2と、透過光との位相差が180度となるシフト層3との2層構造となっている。

【0021】上記構造よりなる位相シフトマスク100を通過する露光光のマスク上の電場は、図33(b)に示すようになる。よって、ウェハ上の光強度は、図33(c)に示すように露光パターンのエッジで位相が反転する。

【0022】したがって、露光パターンのエッジでの光強度が図に示すように必ず0となり、露光パターンの光透過部10と位相シフト部20との電場の差は十分となり、高い解像度を得ることが可能となる。

【0023】なお、上述した第2の光透過部20の露光光に対する透過率を5〜40%としたのは、リソグラフィにおいて適正な露光量とするために、図34に示すように、透過率によってレジスト膜の現像後の膜厚を調整するためである。

【0024】次に、上記位相シフトマスク100の製造方法について説明する。図35〜図39は、図33に示す位相シフトマスク100の断面に従った製造工程を示す断面構造図である。

【0025】まず、図35を参照して、ガラス基板1の上に、露光光に対する透過率が5〜40%、膜厚50〜

200Å程度のクロム膜2を形成する。その後、このクロム膜2の上に、透過する露光光の位相が180°変換する膜厚3000〜4000Å程のを有するSiO<sub>2</sub>膜3を形成する。その後、このSiO<sub>2</sub>膜3の上に、電子ビーム用レジスト膜5を形成する。

【0026】次に、図36を参照して、電子ビーム用レジスト膜5の所定箇所に、電子ビームを露光して、現像することにより、所望のパターンを有するレジスト膜5を形成する。

【0027】次に、図37を参照して、レジスト膜5をマスクとして、CHF<sub>3</sub>系のガスを用いてSiO<sub>2</sub>膜をエッチングする。その後、図38を参照して、再びレジスト膜5およびSiO<sub>2</sub>膜3をマスクとして、ウェットエッチングによりクロム膜2のエッチングを行なう。

【0028】次に、図39を参照して、レジスト膜5を除去することにより、位相シフトマスク100が完成する。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術においては、第2の光透過部20の構成は、透過率を制御するクロム膜2と位相差を制御するSiO<sub>2</sub>膜3との2層構造となっている。このために、クロム膜を形成するための装置およびその工程と、SiO<sub>2</sub>膜を形成するための装置およびその工程が必要となる。

【0030】また、クロム膜とSiO<sub>2</sub>膜のエッチング時においても、それぞれ別々のエッチング剤を用いてエッチングを行なわなければならない、したがって、プロセスが多工程となるために、欠陥の発生する確率やパターン寸法の加工誤差を含む確率が高くなるといった問題点を有している。

【0031】また、図40を参照して、位相シフトマスクのパターンに、残り欠陥(黒欠陥)50やピンホール欠陥(白欠陥)51が生じた場合、これらの欠陥を修正するために、クロム膜とSiO<sub>2</sub>膜との各膜に適応可能な修正方法が必要となる。そのために、従来の修正方法を用いることができないという問題点もあった。

【0032】さらに、図40を参照して、上述した位相シフトマスク100を用いた露光方法によれば、位相シフトマスク100の第2の光透過部20の膜厚は3050Å〜4200Å程度と比較的厚いものとなる。したがって、露光光源からの露光光のうち、図に示すように傾いた成分を有する露光光は、位相シフトマスク100の第2の光透過部20を透過しても、確実には位相差が180°変換されず、位相差が異なった成分を有する露光光が生じてしまうという問題点があった。

【0033】この発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、位相シフトマスクの製造時のプロセスの低減を図り、高品質の位相シフトマスクおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0034】さらに、この発明は、位相シフトマスクを

用いた露光方法において、半導体装置の製造工程における露光不良の改善を図り、歩留りの向上を図ることを可能とした位相シフトマスクを用いた露光方法を提供することを目的とする。

【0035】

【課題を解決するための手段】この発明に基づいた位相シフトマスクの1つの局面においては、露光光を透過する基板と、この基板の主表面上に形成された位相シフトパターンとを備えている。また、上記位相シフトパターンを、上記基板が露出する第1の光透過部と、透過する露光光の位相と透過率とが、上記第1の光透過部を透過する露光光の位相に対して180°変換し、かつ、透過率が5〜40%であり、単一の材料からなる第2の光透過部とを有している。

【0036】さらに好ましくは、上記第2の光透過部は、金属の酸化物、金属の酸化窒化物、金属シリサイドの酸化物および金属シリサイドの酸化窒化物からなる群より選択される1種類の材料から構成されている。

【0037】さらに好ましくは、上記第2の光透過部は、クロムの酸化物、クロムの酸化窒化物、クロムの酸化窒化炭化物、モリブデンシリサイドの酸化物およびモリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる群より選択される1種類の材料から構成されている。

【0038】さらに好ましくは、上記第2の光透過部の透過率は、上記第2の光透過部に含有される酸素または窒素により制御され、位相差は、膜厚によって制御されている。

【0039】次に、この発明に基づいた位相シフトマスクの製造方法においては、以下の工程を備えている。

【0040】まず、露光光を透過する基板の上に、透過する露光光の位相を180°変換し、かつ5〜40%の透過率を有する所定厚さの位相シフト膜がスパッタリング法を用いて形成される。その後、この位相シフト膜の上に、所定のパターンを有するレジスト膜が形成される。

【0041】次に、このレジスト膜をマスクとして、ドライエッチング法により、上記位相シフト膜のエッチングが行なわれ上記基板が露出してなる第1の光透過部と前記位相シフト膜からなる第2の光透過部が形成される。

【0042】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、モリブデンシリサイドのターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合ガス雰囲気中で、モリブデンシリサイド酸化物の膜が形成される工程を含んでいる。

【0043】さらに好ましくは、上記混合ガスの各成分が占める体積百分率は、アルゴンガスが65〜92%の範囲であり、残りが酸素ガスである。

【0044】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、モリブデンシリサイドのターゲットを用

い、アルゴンガス、酸素ガスおよび窒素ガスの混合ガス雰囲気中で、モリブデンシリサイド酸化窒化物の膜が形成される工程を含んでいる。

【0045】さらに好ましくは、上記混合ガスの各成分が占める体積百分率の範囲は、アルゴンガスが65〜79%、酸素ガスが8〜24%、窒素ガスが3〜20%である。

【0046】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、クロムのターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合ガス雰囲気中で、クロム酸化物の膜が形成される工程を含んでいる。

【0047】さらに好ましくは、上記混合ガスの各成分が占める体積百分率の範囲は、アルゴンガスが36〜97%の範囲であり、残りが酸素ガスである。

【0048】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、クロムのターゲットを用い、アルゴン、酸素および窒素の混合ガス雰囲気中で、クロムの酸化窒化物の膜が形成される工程を含んでいる。

【0049】さらに好ましくは、上記混合ガスの各成分が占める体積百分率の範囲は、アルゴンガスが48〜90%、酸素が1〜39%、窒素が6〜14%である。

【0050】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、クロムのターゲットを用い、アルゴンと一酸化窒素との混合ガス雰囲気中で、クロム酸化窒化物の膜が形成される工程を含んでいる。

【0051】さらに好ましくは、上記混合ガスの各成分が占める体積百分率の範囲は、アルゴンガスが82〜87%の範囲であり、残りが一酸化窒素である。

【0052】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、クロムのターゲットを用い、アルゴン、酸素およびメタンの混合ガス雰囲気中で、クロム酸化窒化炭化物の膜が形成される工程を含んでいる。

【0053】さらに好ましくは、上記混合ガスの各成分が占める体積百分率の範囲が、アルゴンガスが78〜88%、酸素が2%〜13%、メタンが8〜10%である。

【0054】さらに好ましくは、上記位相シフトマスクを形成する工程には帯電防止膜が形成される工程を含んでいる。

【0055】さらに好ましくは、上記帯電防止膜を形成する工程は、上記位相シフト膜を形成する工程と上記レジスト膜を形成する工程との間にスパッタリング法によりモリブデン膜が形成される。

【0056】さらに好ましくは、上記帯電防止膜を形成する工程は、上記位相シフト膜を形成する工程と上記レジスト膜を形成する工程との間にスパッタリング法により、クロム膜が形成される。

【0057】さらに好ましくは、上記位相シフト膜のエッチングを行なう工程は、フッ化炭素と酸素との混合ガスを用いてドライエッチング法により行なわれる。

【0058】さらに好ましくは、上記位相シフト膜のエッチングを行なう工程は、塩化メチレンと酸素との混合ガス、塩素と酸素との混合ガスおよび塩素ガスからなる群より選択される1種類のガスを用いてドライエッチング法により行なわれる。

【0059】さらに好ましくは、上記位相シフト膜を形成する工程は、位相シフト膜をスパッタリング法を用いて形成した後に、200℃以上の加熱処理を行なう工程を含んでいる。

【0060】次に、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法においては、以下の工程を備えている。

【0061】まず、パターン形成層の上にレジスト膜が塗布される。その後、上記レジスト膜を、露光光を透過する基板の上に形成された上記基板が露出する第1の光透過部と、透過する露光光の位相と透過率とが、上記第1の光透過部を透過する露光光の位相に対して180°変換し、かつ、透過率が5〜40%であり、単一の材料からなる第2の光透過部とを有する位相シフトパターンを備えた位相シフトマスクを用いて露光する工程とを備えている。

【0062】

【作用】以上、この発明に基づいた位相シフトマスクおよびその製造方法によれば、第2の光透過部が単一材料の膜のみから構成されている。

【0063】また、位相シフトの製造工程においては、露光光を透過する基板の上に、スパッタリング法を用いて所定の単一材料の膜を形成し、その後、所定のエッチングを行なうことにより、第2の光透過部の形成が行なわれる。

【0064】これにより、従来のスパッタリング装置を用いて位相シフト部を形成することが可能であり、また、エッチング工程においても、単一のエッチング剤を用いることで、位相シフト部をエッチングすることが可能となる。

【0065】その結果、従来に比べて、その製造工程が位相シフト膜の形成工程および位相シフト膜のエッチング工程がそれぞれ1回で済み、欠陥の発生する確率およびパターン寸法の加工誤差が生じる確率を低下させることが可能となり、高品質の位相シフトマスクを提供することが可能となる。

【0066】また、欠陥部分の修正も、第2の光透過部が単一材料の膜であるために、従来の方法を用いて容易に行なうことができる。

【0067】次に、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法によれば、第1の光透過部が単一材料の膜からなる位相シフトマスクを用いている。これにより、第2の光透過部の膜厚は1500Å〜2000Å程度と薄く形成することができ、露光光に含まれる斜め成分の露光光に対しても、180°の位相差を与えるこ

とが可能となる。したがって、位相シフトマスクの第2の光透過部を透過した後の露光光の位相差が均一となり、露光不良の発生を防止することが可能となる。その結果、半導体装置の製造工程における歩留りの向上を図ることが可能となる。

【0068】

【実施例】以下、この発明に基づいた第1の実施例について説明する。

【0069】まず、図1を参照して、この実施例における位相シフトマスクの構造について説明する。この位相シフトマスク200は、露光光を透過する石英基板1と、この石英基板1の主表面上に形成された位相シフトパターン30とを備えている。この位相シフトパターン30は、前記石英基板1が露出する第1の光透過部10と、透過する露光光の位相と透過率とが、上記第1の光透過部10を透過する露光光の位相に対して180°変換し、かつ、透過率が5〜40%であり、単一の材料からなる第2の光透過部4とから構成されている。

【0070】次に、図2(a)、(b)、(c)を参照して、上記構造よりなる位相シフトマスク200を通過する露光光のマスク上の電場およびウェハ上の光強度について説明する。

【0071】図2(a)を参照して、上述した位相シフトマスク200の断面図である。図2(b)を参照して、マスク上の電場は、露光パターンのエッジで位相が反転しているために、露光パターンのエッジ部での電場が必ず0となる。よって、図2(c)を参照して、露光パターンの光透過部10と位相シフト部4とのウェハ上における電場の差が十分となり高い解像度を得ることが可能となる。

【0072】ここで、第2の光透過部4の透過率を5〜40%としたのは、従来技術と同様に、透過率によってレジスト膜の現像後の膜厚を調整し、リソグラフィにおいて、適正な露光量とするためである。

【0073】次に、第2の実施例として上記位相シフトマスク200の製造方法について、位相シフト膜としてモリブデンシリサイド酸化膜またはモリブデンシリサイド酸化窒化膜を用いた場合について説明する。

【0074】図3〜図6は、図1に示す位相シフトマスク200の断面に従った製造工程を示す断面構造図である。

【0075】まず、図3を参照して、石英基板1の上に、スパッタリング法を用いて、モリブデンシリサイド酸化膜またはモリブデンシリサイド酸化窒化膜よりなる位相シフト膜4を形成する。

【0076】その後、この位相シフト膜4の透過率を安定させるために、クリーンオープンなどを用いて200℃以上の加熱処理を行なう。

【0077】これにより、従来位相シフト膜の成膜のレジスト塗布プロセスなどの加熱処理(約180℃)によ

る透過率の変動（0.5～1.0％）を防止することができる。

【0078】次に、この位相シフト膜4の上に、電子ビーム用レジスト膜5（日本ゼオン製ZEP-810S（登録商標））などを膜厚約5000Å形成する。その後、モリブデンシリサイド酸化膜またはモリブデンシリサイド酸化窒化膜は導電性を有しないため、電子ビームによる露光時の帯電を防止するために、帯電防止膜6（昭和電工製 エスペーサ100（登録商標））などを約100Å形成する。

【0079】次に、図4を参照して、電子ビーム用レジスト膜5に、電子ビームを露光し帯電防止膜6を水洗で除去する。その後、レジスト膜5を現像することにより、所定のレジストパターンを有するレジスト膜5を形成する。

【0080】次に、図5を参照して、上記レジスト膜5をマスクとして、位相シフト膜4のエッチングを行なう。このときのエッチング装置は、平行平板型のRFイオンエッチング装置を用い、電極基板間距離を60mm、作動圧力0.3 Torr、反応ガスCF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>を用いてそれぞれの流量を95 sccmおよび5 sccmにより、エッチング時間約11分によりエッチングを行なう。

【0081】次に、図6を参照して、レジスト膜5を除去する。以上により、この実施例における位相シフトマスクが完成する。

【0082】次に、上述したスパッタリング法を用いた位相シフト膜の形成について、以下詳述する。位相シフト膜に要求される条件としては、まず露光光に対する透過率が5～40％の範囲内であること、および露光光の位相を180°変換させることが要求される。

【0083】よって、これらの条件を満たす膜として、本実施例においては上述したように、モリブデンシリサイド酸化物およびモリブデンシリサイド酸化窒化物からなる膜を用いた。

【0084】まず、図7を参照して、上記膜を形成するためのスパッタリング装置について説明する。

【0085】図7に示すスパッタリング装置は、DCマグネトロンスパッタリング装置500の構成を示す概略図である。

【0086】このDCマグネトロンスパッタリング装置500は、真空槽506の内部に、ターゲット507

と、マグネット508とからなるマグネトロンカソード509が設けられている。

【0087】また、ターゲット507に、所定の距離を隔てて対向してアノード510が配置され、このアノード510のターゲット507の対向面上に、たとえば、2.3mm厚さ、127mm角の石英基板1が配置されている。

【0088】さらに、排気管512およびガス導入管513が真空槽506の所定の位置に設けられている。膜の形成時においては、ターゲットとして、モリブデンシリサイドを用い、成膜時の上記石英基板1の温度は、図示しないヒータおよび温度制御装置により、60℃～150℃に保持されている。

【0089】このような状態において、ガス導入管513からスパッタガスとしてのアルゴンと、反応ガスとしての酸素および窒素との混合ガスを所定の割合で導入し、真空層506内の圧力を所定の値に保持し、両電極間に直流電圧をかける。

【0090】本実施例においては、この位相シフト膜の成膜において、種々のケースのモリブデンシリサイド酸化物およびモリブデンシリサイド酸化窒化物からなる位相シフト膜を形成した。

【0091】表1は、上記スパッタ条件の下で、混合ガスの流量比を種々設定した場合の各ケースにおける真空層506内の圧力、堆積速度および膜質を示すものであり、ケースM-1～M-7、M-14～M-15はモリブデンシリサイド酸化窒化物の位相シフト膜であり、ケースM-8～M-13、M-16～M-17はモリブデンシリサイド酸化物の位相シフト膜である。

【0092】また、表2～表4は、露光光として用いられるkrFレーザ（λ=248nm）、i線（λ=365nm）およびg線（λ=436nm）に対する各ケースにおける透過率、光学定数（n-i・k）のn値とk値および位相を180°変換させるための膜厚d<sub>s</sub>を示すグラフである。

【0093】上記表2～表4中において、膜厚d<sub>s</sub>は、露光光の波長λ、および光学定数のn値から、

$$d_s = \lambda / 2(n-1) \dots (2)$$

の関係式で求めることができる。

【0094】

【表1】

ケース	ガス流量比			圧力	堆積速度	膜質
	%			$\times 10^{-3}$		
	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Torr	Å/min	
M-1	72.6	23.8	3.6	2.0	709	MoSi <sub>3</sub> の 酸化窒化膜
M-2	77.1	18.3	4.6	2.0	645	
M-3	72.1	8.6	19.3	2.0	600	
M-4	68.6	7.9	23.5	2.1	525	
M-5	61.4	7.0	31.6	2.1	486	
M-6	57.4	13.1	29.5	2.2	522	
M-7	65.4	17.8	16.8	2.0	578	
M-8	79.5	20.5	0	2.0	635	MoSi <sub>3</sub> の 酸化膜
M-9	73.3	26.7	0	2.0	600	
M-10	78.8	21.2	0	2.6	225	
M-11	81.1	18.9	0	2.6	632	
M-12	82.3	17.7	0	2.6	650	
M-13	83.5	16.5	0	2.6	754	
M-14	73.4	14.9	11.7	3.0	702	MoSi <sub>3</sub> の 酸化窒化膜
M-15	79.0	16.8	4.2	2.8	750	
M-16	76.0	24.0	0	2.6	830	MoSi <sub>3</sub> の 酸化膜
M-17	92.0	8.0	0	5.5	487	

【0095】

【表2】

ケース	KrFレーザー(波長248nm)			
	透過率	光学定数		$d_s = \frac{2480}{2(n-1)}$
	%	n	k	Å
M-1	5.22	1.195	0.409	1355
M-2	3.59	1.860	0.437	1442
M-3	2.92	1.986	0.530	1258
M-4	0.69	2.14	0.868	1088
M-5	0.74	2.09	0.821	1137
M-6	1.8	1.922	0.569	1345
M-7	2.6	1.963	0.538	1288
M-8	7.0	1.79	0.318	1570
M-9	4.6	1.68	0.322	1824
M-10	10.2	1.730	0.251	1700
M-11	5.0	1.76	0.350	1630
M-12	6.13	1.91	0.384	1360
M-13	5.51	1.90	0.394	1380
M-14	3.52	2.054	0.5325	1176
M-15	3.03	2.111	0.5855	1116
M-16	4.39	1.804	0.3844	1541
M-17	6.88	1.842	0.3409	1472

10

20

ケース	i線(波長365nm)			
	透過率	光学定数		$d_s = \frac{3650}{2(n-1)}$
	%	n	k	Å
M-1	11.6	1.874	0.280	2088
M-2	11.5	1.950	0.304	1921
M-3	8.82	2.11	0.397	1644
M-4	2.9	2.318	0.697	1382
M-5	4.15	2.344	0.626	1362
M-6	3.5	2.01	0.511	1807
M-7	4.53	1.88	0.414	2074
M-8	44.5	2.11	0.118	1644
M-9	78.6	1.85	0.0169	2147
M-10	73.8	1.77	0.020	2370
M-11	18.7	1.91	0.222	2005
M-12	12.2	1.81	0.254	2250
M-13	17.9	1.98	0.245	1860
M-14	8.55	2.068	0.389	1709
M-15	8.71	2.189	0.420	1535
M-16	9.39	1.707	0.2536	2581
M-17	16.5	1.833	0.2207	2192

30

【0096】  
【表3】

【0097】  
【表4】

ケース	g線(波長436nm)			
	透過率	光学定数		$d_s = \frac{4360}{2(n-1)}$
	%	n	k	Å
M-1	12.0	1.786	0.249	2774
M-2	16.4	2.006	0.265	2167
M-3	11.7	2.148	0.358	1900
M-4	3.9	2.346	0.644	1620
M-5	3.4	2.121	0.572	1945
M-6	4.4	1.860	0.410	2535
M-7	8.8	2.018	0.367	2141
M-8	46.3	2.197	0.114	1821
M-9	83.0	1.795	0.0069	2742
M-10	78.0	1.733	0.0123	2974
M-11	22.2	1.901	0.195	2420
M-12	21.1	1.982	0.220	2220
M-13	13.3	1.702	0.213	3105
M-14	13.0	2.124	0.3325	1940
M-15	11.9	2.185	0.3653	1840
M-16	17.9	1.886	0.222	2460
M-17	18.2	1.775	0.1934	2812

【0098】次に、図8ないし図10は、表2ないし表4に示された各ケースのデータをグラフに表したものであり、それぞれ横軸に光学定数のn値、左縦軸に光学定数のk値、右縦軸に膜厚 $d_s$ が表わされている。

【0099】また、図8～図10中には、透過率Tを示すグラフを同時に記載している。まず、図8を参照して、露光光がk r Fレーザの場合、位相シフト膜として要求される透過率Tが5%～40%の範囲内にあるのは、M-1、M-8、M-10～M-13、M-17であることがわかる。

【0100】次に、図9を参照して、露光光がi線の場合、位相シフトマスクとして要求される透過率Tが5%～40%の範囲内にあるのは、M-1～M-3、M-8、M-11～M-17であることがわかる。

【0101】次に、図10を参照して、露光光がg線の場合、位相シフト膜として要求される透過率Tが5%～40%の範囲内にあるのは、M-1～M-3、M-7、M-11～M-17であることがわかる。

【0102】以上の結果、位相シフト膜として用いることのできるのは、M-1～M-3、M-7、M-8、M

11～M-17であることがわかる。

【0103】次に、上記各ケースを、ガス流量比の関係に基づいてグラフにしたものが図11である。

【0104】図11に示すグラフは、ケースM-1～ケースM-17におけるアルゴン、酸素および窒素の割合をグラフにしたものである。

【0105】三角形の底辺がアルゴンの流量比(%)、三角形の左側斜辺が酸素の流量比(%)、三角形の右側斜辺が窒素の流量比(%)を示し、各ケースの混合ガスのポイントをプロットしたものである。また、図8～図10の上記結果から、位相シフト膜として用いることができるのは、○印、位相シフト膜として用いることができないものを×印で表している。

【0106】この図11のグラフからもわかるように、位相シフト膜として用いることができる場合の混合ガスの各成分が占める体積百分率は、モリブデンシリサイド酸化物の膜の場合は、

アルゴンが76%～92%

酸素が18%～24%

であることがわかる。

【0107】また、モリブデンシリサイド酸化窒化物の膜の場合は、

アルゴンが65%～79%

酸素が8%～24%

窒素が3%～20%

であることがわかる。

【0108】ここで酸素の上限を35%としたのは、これ以上、特に酸素の占める割合を50%以上にすると、スパッタリング装置の電極に酸化物が堆積して、スパッタができなくなるためであり、装置側の制約から規定したものである。

【0109】以上、この実施例に基づいた位相シフトマスクおよびその製造方法によれば、第2の光透過部が4～50%の透過率を有するモリブデンシリサイド酸化物またはモリブデンシリサイド酸化窒化物からなる膜のみから構成されている。

【0110】また、その製造工程においては、上述したモリブデンシリサイド酸化物またはモリブデンシリサイド酸化窒化物からなる膜をスパッタリング法を用いて所定の膜厚に形成し、その後、所定のエッチングを行なうことにより、第2の光透過部を形成している。

【0111】その結果、従来のスパッタリング装置を用いて、位相シフト膜としての膜を形成し、またエッチング工程も1回となるために、欠陥が発生する確率および加工寸法の誤差の生じる確率を低下することが可能となる。

【0112】次に、第3の実施例として上記位相シフトマスク200の製造方法について、位相シフト膜として、クロム酸化物またはクロム酸化窒化物またはクロム酸化窒化炭化膜を用いた場合について説明する。

【0113】図12～図15は、図1に示す位相シフトマスク200の断面に従った製造工程を示す断面構造図である。

【0114】まず、図12を参照して、石英基板1の上に、スパッタリング法を用いて、クロム酸化膜またはクロム酸化窒化膜またはクロム酸化窒化炭化物よりなる位相シフト膜4を形成する。

【0115】次に、この位相シフト膜4の透過率を安定させるために、クリーンオープンなどを用いて約200℃以上の加熱処理を行なう。

【0116】これにより、従来位相シフト膜の成膜後のレジスト塗布プロセスにおける加熱処理（約180℃）による透過率の変動（0.5～1.0%）を防止することができる。

【0117】次に、この位相シフト膜4の上に、レジスト膜5を膜厚約5000Å形成する。

【0118】次に、図13を参照して、レジスト膜5に、i線を露光し、レジスト膜5を現像することにより、所定のレジストパターンを有するレジスト膜5を形成する。

【0119】次に、図14を参照して、上記レジスト膜5をマスクとして、位相シフト膜4のエッチングを行なう。このときのエッチング装置は、平行平板型のRFイオンエッチング装置を用い、電極基板間距離を100mm、作動圧力0.3 Torr、反応ガス $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ を用いてそれぞれの流量を25 sccmおよび75 sccmにより、エッチング時間約4分によってエッチングを行なう。以上により、この実施例における位相シフトマスクが完成する。

【0120】次に、上述したスパッタリング法を用いた位相シフトマスクの形成について以下詳述する。位相シフト膜に要求される条件としては、上述したように、まず露光光に対する透過率が5～40%の範囲内であるこ

と、および露光光の位相を180°変換させることが要求される。

【0121】したがって、これらの条件を満たす膜として、本実施例においては、上述したように、クロム酸化物およびクロム酸化窒化物またはクロム酸化窒化炭化物からなる膜を用いた。

【0122】なお、上述する位相シフト膜を形成するためのスパッタリング装置の構造については、図7に示すスパッタリング装置と同様であるために、ここでの説明は省略する。

【0123】本実施例においては、この位相シフト膜の成膜において、種々のケースのクロムの酸化膜およびクロム酸化窒化物およびクロム酸化窒化炭化物からなる位相シフトマスクを形成した。

【0124】表5は、上記スパッタ条件の下で、混合ガスの流量比を種々設定した場合の各ケースにおける真空層506内の圧力、堆積速度および膜質を示すものであり、ケースC-1～C-13はクロム酸化物の位相シフト膜であり、ケースC-14～C-26は、クロム酸化窒化物の位相シフト膜であり、ケースC-27～C-30は、クロム酸化窒化炭化物の位相シフト膜である。

【0125】また、表6～表8は、露光光として用いられるKrFレーザ（ $\lambda = 248 \text{ nm}$ ）、i線（ $\lambda = 365 \text{ nm}$ ）およびg線（ $\lambda = 436 \text{ nm}$ ）に対する各ケースにおける透過率、光学定数（ $n - i \cdot k$ ）のn値とk値および位相を180°変換させるための膜厚 $d_s$ を示すグラフである。

【0126】上記表6～表8中において、膜厚 $d_s$ は、露光光の波長 $\lambda$ 、および光学定数のn値から、

$$d_s = \lambda / 2(n - 1) \dots (2)$$

の関係式で求めることができる。

【0127】

【表5】

ケース	ガス流量比					圧力	堆積速度	膜質
	%					$\times 10^{-3}$	$\text{\AA}/\text{min}$	
	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO	CH <sub>4</sub>	Torr	$\text{\AA}/\text{min}$	
C-1	71.4	28.6	0	0	0	3.0	259	Crの酸化膜
C-2	92.3	7.7	0	0	0	3.9	850	
C-3	90.0	10.0	0	0	0	3.0	900	
C-4	85.0	15.0	0	0	0	2.0	941	
C-5	85.5	14.5	0	0	0	6.1	796	
C-6	89.3	10.7	0	0	0	8.0	828	
C-7	92.7	7.3	0	0	0	4.0	758	
C-8	96.6	3.4	0	0	0	4.0	448	
C-9	94.8	5.2	0	0	0	8.1	733	
C-10	93.1	6.9	0	0	0	6.1	791	
C-11	90.2	9.81	0	0	0	4.0	824	
C-12	90.1	9.93	0	0	0	4.1	787	
C-13	95.1	4.92	0	0	0	8.2	659	
C-14	54.1	32.4	13.5	0	0	1.5	110	Crの酸化窒化膜
C-15	48.8	39.0	12.2	0	0	1.5	108	
C-16	87.2	6.4	6.4	0	0	4.1	592	
C-17	82.9	4.9	12.2	0	0	4.2	523	
C-18	90.0	1.3	8.7	0	0	4.1	756	
C-19	76.0	0	0	24.0	0	2.0	600	
C-20	83.0	0	0	17.0	0	3.2	620	
C-21	75.5	0	0	24.5	0	2.3	570	
C-22	86.0	0	0	14.0	0	4.2	550	
C-23	86.5	0	0	13.5	0	4.1	580	
C-24	82.4	0	0	17.6	0	3.2	520	
C-25	86.2	0	0	13.8	0	4.2	129	
C-26	87.1	0	0	12.9	0	4.1	675	
C-27	85.2	5.3	0	0	9.5	4.0	471	Crの酸化窒化炭化膜
C-28	82.9	7.9	0	0	9.2	3.0	513	
C-29	78.3	13.0	0	0	8.7	2.0	642	
C-30	87.9	2.3	0	0	9.8	8.1	399	

【0128】

30

【表6】

ケース	KrFレーザー(波長248nm)			
	透過率	光学定数		$d_s = \frac{2480}{2(n-1)}$
	%	n	k	$\text{\AA}$
C-1	8.9	2.782	0.5696	696
C-13	3.50	2.538	0.7448	806.2
C-25	3.80	7.585	0.7347	792

40

【0129】

【表7】

ケース	i線(波長365nm)			
	透過率	光学定数		$d_s = \frac{3650}{2(n-1)}$
	%	n	k	Å
C-1	31.7	2.23	0.187	1484
C-2	8.95	2.529	0.5108	1194
C-3	6.08	2.355	0.5495	1347
C-4	6.52	2.481	0.5749	1212
C-5	5.81	2.258	0.5252	1451
C-6	5.64	2.272	0.5364	1435
C-7	6.18	2.275	0.5186	1432
C-8	6.22	2.225	0.5000	1490
C-9	12.9	2.513	0.4171	1238
C-10	8.52	2.296	1.4603	1408
C-11	6.63	2.238	0.4922	1474
C-12	7.23	2.299	0.8949	1405
C-13	11.3	2.579	0.4634	1159
C-14	9.79	2.44	0.468	1267
C-15	10.0	2.50	0.476	1217
C-16	5.35	2.527	0.6365	1195
C-17	4.65	2.494	0.6588	1222
C-18	8.78	2.632	0.5399	1118
C-19	0.199	2.142	1.098	1598
C-20	0.543	2.283	1.089	1250
C-21	1.42	2.316	0.8407	1387
C-22	1.60	2.346	0.8336	1100
C-23	0.102	2.290	1.3672	1415
C-24	1.38	2.413	0.9021	1100
C-25	12.1	2.471	0.4257	1241
C-26	1.80	2.505	0.8904	1213
C-27	6.18	2.530	0.6010	1196
C-28	5.06	2.283	0.5625	1422
C-29	3.47	2.440	0.7066	1267
C-30	8.65	2.413	0.4894	1291

ケース	g線(波長436nm)			
	透過率	光学定数		$d_s = \frac{4360}{2(n-1)}$
	%	n	k	Å
C-2	19.58	2.660	0.3262	1313
C-3	14.2	2.365	0.3689	1597
C-4	11.1	2.285	0.4029	1696
C-5	17.3	2.595	0.3495	1411
C-6	16.1	2.538	0.3669	1417
C-7	19.73	2.629	0.3220	1338
C-8	21.9	2.630	0.2936	1537
C-9	27.1	2.590	0.2343	1371
C-10	25.3	2.900	0.2514	1147
C-11	21.2	2.539	0.297	1416
C-12	20.8	2.617	0.3062	1348
C-13	23.4	2.676	0.2760	1301
C-16	14.4	2.786	0.4263	1221
C-17	12.5	2.732	0.4621	1258
C-18	9.94	2.053	0.3587	2070
C-19	1.93	2.607	0.925	1356
C-21	2.84	2.706	0.8715	1270
C-22	6.13	2.706	0.6562	1280
C-23	3.60	2.631	0.7820	1320
C-24	5.02	2.748	0.7250	1250
C-26	3.98	2.630	0.7475	1337
C-27	1.29	1.731	0.4952	2982
C-28	14.5	2.482	0.3834	1471
C-29	5.50	2.335	0.5641	1633
C-30	18.8	2.580	0.3304	1380

【0130】

【表8】

【0131】次に、図16および図17は、表7ないし表8に示された各ケースのデータをグラフに表したものであり、それぞれ横軸に光学定数のn値、左縦軸に、光学定数のk値、右縦軸に膜厚 $d_s$ が表されている。

30 【0132】また、図16と図17中には、透過率Tを示すグラフを同時に記載している。まず、図16を参照して、露光光がi線の場合、位相シフトマスクとして要求される透過率Tが、5%～40%の範囲内にあるのは、C-1～C-16、C-18、C-25、C-27、C-28、C-30であることがわかる。

40 【0133】次に、図17を参照して、露光光がg線の場合、位相シフトマスクとして要求される透過率Tが、5%～40%の範囲内にあるのは、ケースC-2～C-13、C-16～C-18、C-22、C-24、C-28～C-30であることがわかる。

【0134】以上の結果、位相シフト膜として用いることのできるのは、上述のケースC-1～C-18、C-22、C-24、C-25、ケースC-27～C-30であることがわかる。

【0135】次に、上記各ケースを、混合ガスがAr+O<sub>2</sub>、Ar+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>、Ar+NO、Ar+O<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>のガス流量比の関係に基づいてグラフに表したものが、図18ないし図20である。

50 【0136】図18に示すグラフは、ケースC-1～C-18におけるアルゴン、酸素および窒素の割合

をグラフにしたものである。

【0137】三角形の底辺がアルゴンの流量比(%)、三角形の左側斜辺が酸素の流量比(%)、三角形の右側斜辺が窒素の流量比(%)を示し、各ケースの混合ガスのポイントをプロットしたものである。

【0138】また、図16および図17の結果から、位相シフト膜として用いることができるものは○印、位相シフト膜として用いられないものを×印で表している。

【0139】図18のグラフからもわかるように、位相シフト膜として用いることができる場合の混合ガスの各成分が占める体積百分率は、クロム酸化物の膜の場合

は、

アルゴンが3.6%~9.7%

酸素が3%~6.4%

であることがわかる。

【0140】また、クロム酸化窒化物の膜の場合、

アルゴンが4.8%~9.0%

酸素が1%~3.9%

窒素が6%~1.4%

であることがわかる。

【0141】ここで、酸素の上限を3.9%としたのは、これ以上、特に酸素の占める割合を5.0%以上にとすると、スパッタリング装置の電極に酸化物が堆積して、スパッタができなくなるためであり、装置側の制約から規定したものである。

【0142】次に、図19に示すグラフは、ケースC-19~C-26における、アルゴンおよびNOの割合をグラフにしたものである。図16および図17の結果から、位相シフトマスクとして用いることができるものは○印、位相シフト膜として用いられないものを×印で表している。

【0143】また、図20に示すグラフは、ケースC-27~ケースC-30における、アルゴン、酸素およびメタンの割合をグラフに示したものである。

【0144】三角形の底辺がアルゴンの流量比(%)、三角形の左側斜辺が酸素の流量比(%)、三角形の右側斜辺がメタンの流量比(%)を示し、各ケースの混合ガスのポイントをプロットしたものである。

【0145】また、図16と図17の結果から、位相シフト膜として用いることができるものは○印、位相シフト膜として用いられないものを×印で表している。

【0146】図19および図20のグラフからもわかるように、位相シフト膜として用いることができる場合の混合ガスの各成分が占める体積百分率は、クロム酸化窒化物の膜の場合、

アルゴンが8.2%~8.7%

一酸化窒素が1.3%~1.8%

であることがわかる。

【0147】また、クロム酸化窒化炭化物の膜の場合、

アルゴンが7.8%~8.8%

酸素が2%~1.3%

メタンが8%~1.0%

であることがわかる。

【0148】以上、この実施例に基づいた位相シフトマスクおよびその製造方法によれば、第2の光透過部が4~50%の透過率を有するクロム酸化物またはクロム酸化窒化物またはクロム酸化窒化炭化物からなる膜のみから構成されている。

【0149】また、その製造工程においては、上述したクロム酸化物またはクロム酸化窒化物またはクロム酸化窒化炭化物からなる膜をスパッタリング法を用いて、所定の膜厚に形成し、その後、所定のエッチングを行なうことにより、第2の光透過部を形成している。

【0150】これにより、従来のスパッタリング装置を用いて、位相シフト膜としての膜を形成し、またエッチング工程も1回となるために、欠陥が発生する確率および加工寸法の誤差の生じる確率を低下することが可能となる。

20 【0151】なお、上記第2および第3の各実施例において第2の光透過部としてモリブデンシリサイドの酸化物、モリブデンシリサイド酸化窒化物、クロム酸化物、クロム酸化窒化物、またはクロム酸化窒化炭化物からなる膜としているがこれに限られることなく、金属の酸化物、金属の窒化物、金属シリサイドの酸化物および金属シリサイドの酸化窒化物などを用いてもかまわない。

【0152】次に、この発明に基づいた第4の実施例について説明する。この実施例は、位相シフトマスクの製造工程において、位相シフト膜の上に電子ビームまたはレーザー光による露光時の帯電防止のための金属膜を形成するようにしたものである。

【0153】以下、図21~図25を参照して、位相シフト膜製造工程について説明する。図21~図25は、図1に示す位相シフトマスクの断面構造に対応する断面構造図である。

【0154】まず、図を参照して、石英基板1の上に、第2の実施例または第3の実施例と同様にモリブデンシリサイドの酸化膜、モリブデンシリサイドの酸化窒化物、クロム酸化物、クロム酸化窒化物、またはクロム酸化窒化炭化物からなる位相シフト膜4を形成する。

【0155】その後、この位相シフト膜4の上に、膜厚約100~500Å程度の帯電防止膜6を形成する。この帯電防止膜6の膜質としては、位相シフト膜の膜質が、Mo系の場合はモリブデン膜を形成する。また、位相シフト膜4の膜質がCr系の場合はクロム膜を形成する。

【0156】これは、上述した方法によって形成される、モリブデンシリサイドの酸化物、モリブデンシリサイドの酸化窒化物、クロム酸化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化窒化炭化物からなる位相シフト膜4が導電性

を有しないためである。

【0157】なお、クロム酸化物において、第3の実施例の中で述べたケースC-1~C-3により形成されるクロム酸化膜は導電性を有するため、この場合は、上記帯電防止膜を形成する必要はない。

【0158】その後、この帯電防止膜6の上に、電子線用レジスト膜を膜厚約5000Å形成する。

【0159】次に、図22を参照して、電子ビーム用レジスト膜5の所定の箇所に、電子ビームを露光して、現像することにより、所望のレジストパターンを有するレジスト膜5を形成する。

【0160】次に、図23を参照して、帯電防止膜6がMo系の場合は電子ビーム用レジスト膜5をマスクとして、帯電防止膜6および位相シフト膜4を $CF_4 + O_2$ ガスを用いて、ドライエッチングにより連続的にエッチングする。

【0161】次に、図24を参照して、 $O_2$ プラズマ等を用いて、レジスト膜5を除去する。その後、図25を参照して、エッチング液（硝酸第2セリウムアンモニウム／過塩素酸混合液）等を用いて、帯電防止膜6をエッチングし除去する。

【0162】これにより、位相シフトマスクが完成する。一方、再び図23を参照して、帯電防止膜6がCr系の場合は、電子ビーム用レジスト膜5をマスクとして、帯電防止膜6および位相シフト膜4を、 $CH_2Cl_2 + O_2$ ガスまたは $Cl_2 + O_2$ ガスまたは $Cl_2$ ガスを用いて、ドライエッチングにより連続的にエッチングする。

【0163】次に、図24を参照して、 $O_2$ プラズマ等を用いて、レジスト膜5を除去する。その後、図25を参照して、硫酸などを用いて帯電防止膜6をエッチングし、除去する。

【0164】これにより、位相シフトマスクが完成する。なお、上記位相シフトマスクのエッチングにおいて、位相シフトマスクがMo系の場合は、モリブデン膜からなる帯電防止膜を形成し、位相シフトマスクがCr系の場合はクロム膜からなる帯電防止膜を形成することとしているが、これに限られることなく、位相シフトマスクがCr系に対し、帯電防止膜としてMo膜を用いてもかまわないし、また、Mo系の位相シフト膜に対して、Cr系の帯電防止膜を用いるようにしても同様の作用効果を得ることができる。

【0165】以上説明したように、位相シフトマスクの製造工程時に、モリブデン膜を設けることにより、電子線露光時の帯電防止を図ることが可能となり、また光学式位置検出器の光反射膜としての役目をも果たすことが可能となる。

【0166】なお、上記第4の実施例においては、帯電防止膜としてモリブデン膜またはクロム膜を用いたが、同様の効果が得られる金属膜、たとえばW、Ta、T

i、Si、Alなどやそれらの合金からなる膜でもかまわない。

【0167】次に、上記第1の実施例~第3の実施例において形成された位相シフトマスクにおいて、図26に示すように、残り欠陥（黒欠陥）50やピンホール欠陥（白欠陥）51が生じた場合の欠陥検査方法および欠陥修正方法について説明する。

【0168】まず、製作した位相シフトマスクについて、光透過型欠陥検査装置（KLA社製 239HR型）を用いて、チップ比較方式の欠陥検査を行なう。

【0169】この欠陥検査装置は、水銀ランプを光源とする光で検査を行なう。検査の結果、パターンがエッチングされるべきところに位相シフト膜が残る残り欠陥と、位相シフト膜が残るべきところがピンホールや欠けの形状でなくなってしまうピンホール欠陥を検出する。

【0170】次に、これらの欠陥を修正する。残り欠陥については、従来のフォトマスクで用いられている、YAGレーザによるレーザブロー修正装置を用いて行なう。

【0171】また、他の方法として、FIBによるスパッタエッチのガス導入によるアシストエッチによっても除去することができる。

【0172】次に、ピンホール欠陥については、従来のフォトマスクに用いられている、FIBアシストデポジション方法によるカーボン系膜52のデポジションにより、ピンホール欠陥部分を埋め込む修正を行なう。

【0173】このようにして、修正された位相シフトマスクを洗浄した場合においても、カーボン系膜52が剥がれることなく、良好な位相シフトマスクを得ることができる。

【0174】次に、上述した位相シフトマスクを用いた露光方法について説明する。この位相シフトマスクを用いた場合、位相シフト膜の膜厚は、表2~表4、表6~表8の膜厚寸法（ds）に示されるように、約1500Å~2000Å程度の膜厚で形成されている。このため、従来の位相シフト膜の膜厚よりも約半分程度で形成されているために、図27に示すように、露光光に含まれる斜め成分の露光光に対しても、180°の位相差を与えることが可能となる。

【0175】その結果、図28に示すように、たとえば0.4μmのコンタクトホールを開口しようとした場合、1.2μmの焦点ずれを許容することが可能となる。また、従来用いられているフォトマスクの場合、図29に示すように、同じ0.4μmのコンタクトホールを開口する場合は、0.6μmの焦点ずれしか許容することはできなかった。

【0176】さらに、コーヒレレンシが0.3~0.7好ましくは0.5~0.6の露光装置においては、図30に示すように、焦点深度を従来のフォトマスクに比べて大きく向上させることが可能となる。

【0177】なお、図28～図29は、5:1の縮小投影露光装置を用いた場合についての結果を示しているが、縮小倍率が4:1、2.5:1の縮小投影露光装置や1:1の投影露光装置を用いても同様の作用効果を得ることができる。また、投影露光装置に限らず、密着露光、プロキシミティ露光を用いても同様の効果を得ることができる。さらに上記露光方法は、g線、i線、krFレーザ等のいずれを用いても同様の作用効果を得ることができる。

【0178】以上、この実施例における位相シフトマスクを用いた露光方法によれば、露光不良の発生を防止することが可能となるために、半導体装置の製造工程における歩留りの向上を図ることが可能となる。この露光方法は、4M、16M、64M、256MのDRAM、SRAM、フラッシュメモリ、ASIC、マイコン、GaAsなどの半導体装置の製造工程において有効に用いることができ、さらには単体の半導体デバイスや、液晶ディスプレイの製造工程においても十分用いることが可能となる。

【0179】

【発明の効果】この発明に基づいた位相シフトマスクおよびその製造方法によれば、第2の光透過部が単一材料の膜のみから構成されている。

【0180】また、位相シフトの製造工程において、露光光を透過する基板の上に、スパッタリング法を用いて、所定の位相シフト膜を形成し、その後、所定のエッチングを行なうことにより第2の光透過部を形成している。

【0181】これにより、従来のスパッタリング装置を用いて、1回の工程で位相シフト膜を形成することが可能となり、またエッチング工程も1回となるために、欠陥の発生する確率および加工寸法の誤差の生じる確率が低下するために、高品質の位相シフトマスクを提供することが可能となる。

【0182】さらに、この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法によれば、第2の光透過部が単一材料の膜からなる位相シフトマスクを用いている。これにより、第2の光透過部の膜厚は1500Å～2000Å程度と薄く形成されているために、露光光に含まれる斜め成分の露光光に対しても180°の位相差を与えることが可能となる。したがって、位相シフトマスクの第2の光透過部を透過する露光光の位相差が均一となり、露光不良の発生を防止することが可能となる。その結果、半導体装置の製造工程における歩留りの向上を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に基づいた第1の実施例における位相シフトマスクの断面構造図である。

【図2】この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた場合のマスク上の電場およびウェハ上の電場を示す模式

図である。

【図3】この発明に基づいた第1の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第1製造工程を示す断面図である。

【図4】この発明に基づいた第1の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第2製造工程を示す断面図である。

【図5】この発明に基づいた第1の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第3製造工程を示す断面図である。

【図6】この発明に基づいた第1の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第4製造工程を示す断面図である。

【図7】DCマグネトロンスパッタリング装置の構成を示す模式図である。

【図8】krFレーザにおけるn値とk値および膜厚の関係を示す図である。

【図9】i線におけるn値とk値および膜厚の関係を示す図である。

【図10】g線におけるn値とk値および膜厚の関係を示す図である。

【図11】第1の実施例における位相シフト膜形成時の混合ガスの流量比をケースごとにプロットした図である。

【図12】この発明に基づいた第2の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第1製造工程を示す断面図である。

【図13】この発明に基づいた第2の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第2製造工程を示す断面図である。

【図14】この発明に基づいた第2の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第3製造工程を示す断面図である。

【図15】この発明に基づいた第2の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第4製造工程を示す断面図である。

【図16】i線におけるn値とk値および膜厚の関係を示す図である。

【図17】g線におけるn値とk値および膜厚の関係を示す図である。

【図18】第2の実施例における位相シフト膜形成時の混合ガスの流量比をケースごとにプロットした第1図である。

【図19】第2の実施例における位相シフト膜形成時の混合ガスの流量比をケースごとにプロットした第2図である。

【図20】第2の実施例における位相シフト膜形成時の混合ガスの流量比をケースごとにプロットした第3図である。

【図21】この発明に基づいた第3の実施例における位

相シフトマスクの製造方法の第1製造工程を示す断面図である。

【図22】この発明に基づいた第3の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第2製造工程を示す断面図である。

【図23】この発明に基づいた第3の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第3製造工程を示す断面図である。

【図24】この発明に基づいた第3の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第4製造工程を示す断面図である。

【図25】この発明に基づいた第3の実施例における位相シフトマスクの製造方法の第5製造工程を示す断面図である。

【図26】この発明に基づいた位相シフトマスクの欠陥修正方法を示す断面図である。

【図27】この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法の状態を示す模式図である。

【図28】この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法における焦点ずれとコンタクトホールサイズとの関係を示す図である。

【図29】従来技術におけるフォトマスクを用いた露光方法における焦点ずれとコンタクトホールサイズとの関係を示す図である。

【図30】この発明に基づいた位相シフトマスクを用いた露光方法と従来技術における位相シフトマスクを用いた露光方法とのコーヒーレンシと焦点深度との関係と比較する図である。

【図31】従来技術のフォトマスクを用いた場合のマスク後の電場およびウェハ上の光強度を示す模式図であ

る。

【図32】従来技術における位相シフトマスクを用いた場合のマスク後の電場およびウェハ上の光強度を示す模式図である。

【図33】従来技術における位相シフトマスクを用いた場合のマスク上の電場およびウェハ上の電場を示す模式図である。

【図34】露光光の透過率とレジスト膜の膜厚の関係を示す図である。

【図35】従来技術における位相シフトマスクの製造方法の第1製造工程を示す断面図である。

【図36】従来技術における位相シフトマスクの製造方法の第2製造工程を示す断面図である。

【図37】従来技術における位相シフトマスクの製造方法の第3製造工程を示す断面図である。

【図38】従来技術における位相シフトマスクの製造方法の第4製造工程を示す断面図である。

【図39】従来技術における位相シフトマスクの製造方法の第5製造工程を示す断面図である。

【図40】従来技術における位相シフトマスクの問題点を示す断面図である。

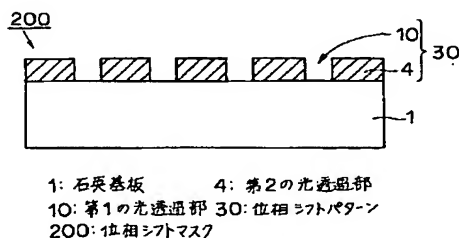
【図41】従来技術における位相シフトマスクを用いた露光方法の問題点を示す図である。

【符号の説明】

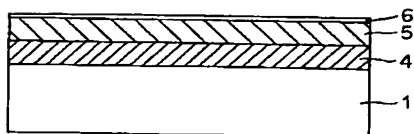
- 1 石英基板
- 4 第2の光透過部
- 10 第1の光透過部
- 30 位相シフトパターン
- 200 位相シフトマスク

なお、図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

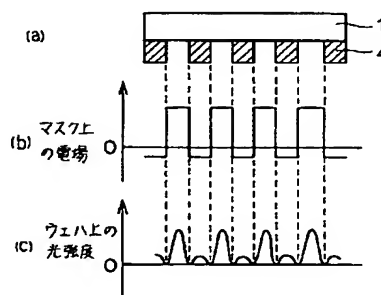
【図1】



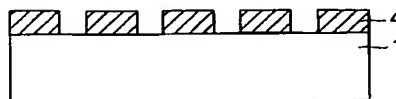
【図3】



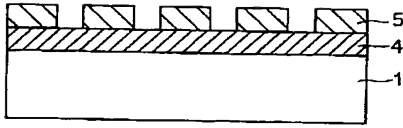
【図2】



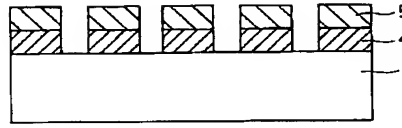
【図6】



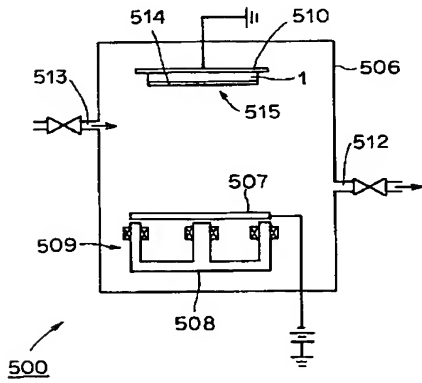
【図4】



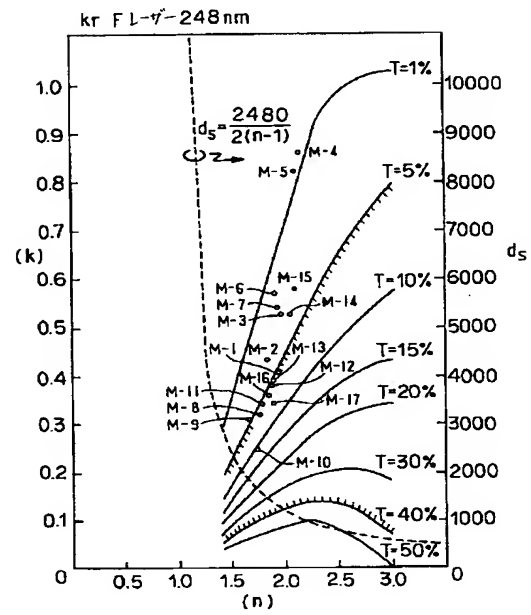
【図5】



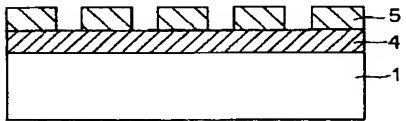
【図7】



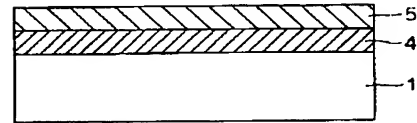
【図8】



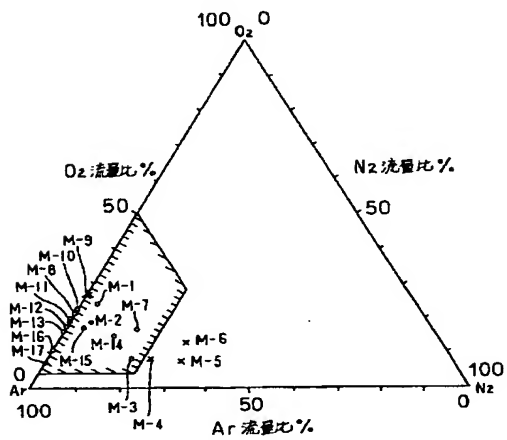
【図13】



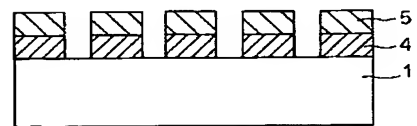
【図12】



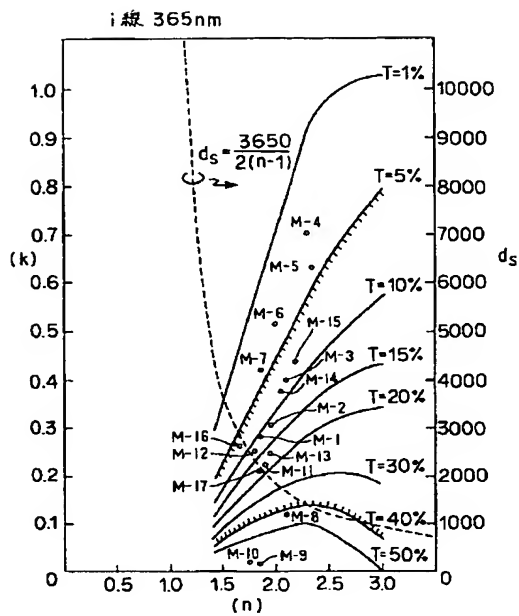
【図11】



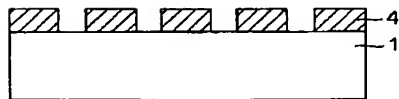
【図14】



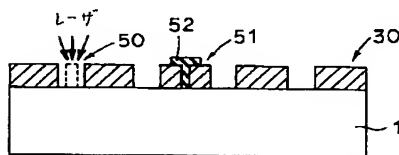
【図9】



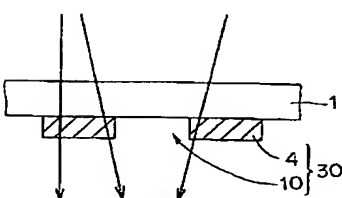
【図15】



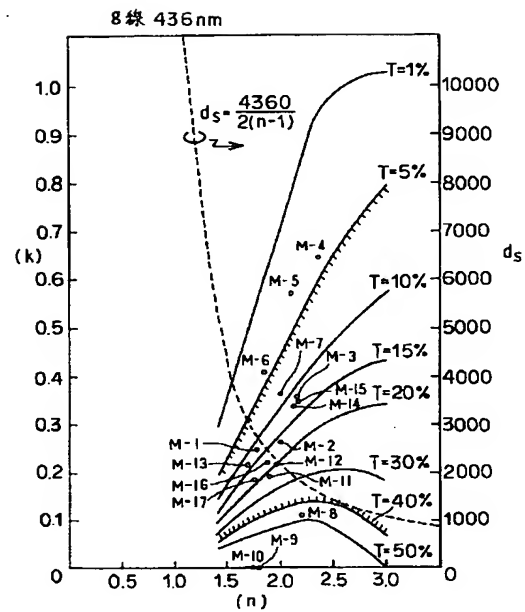
【図26】



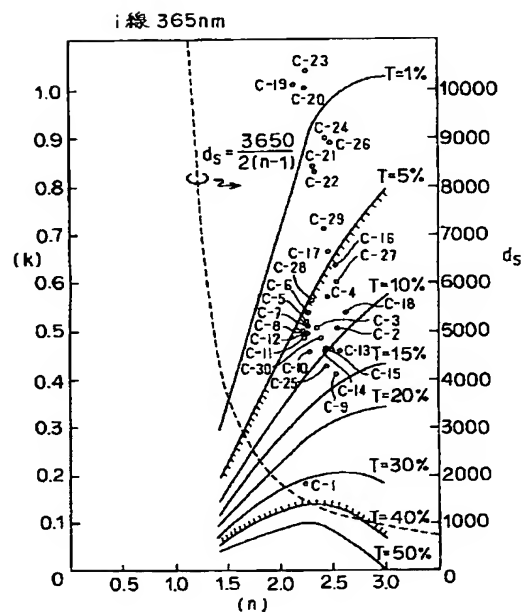
【図27】



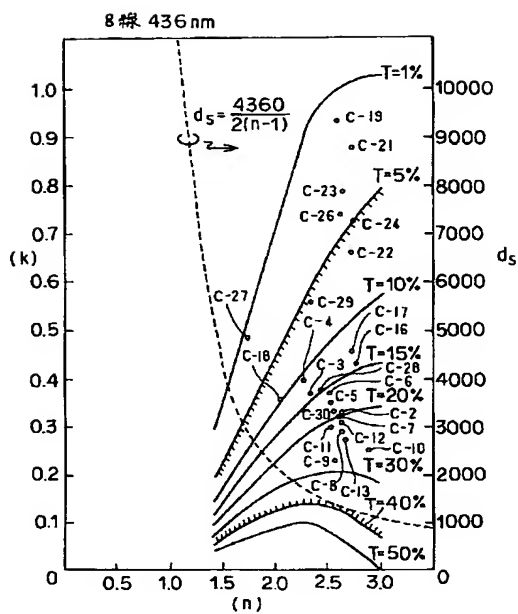
【図10】



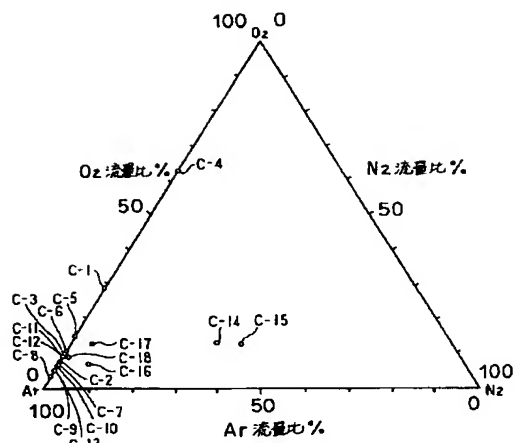
【図16】



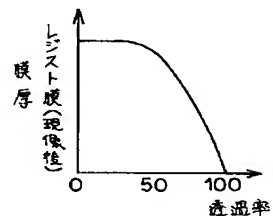
【図17】



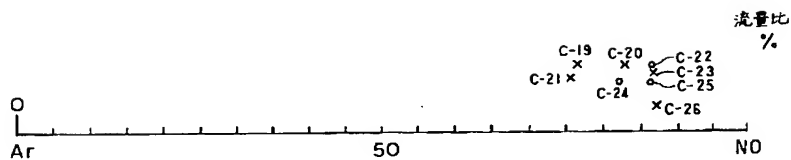
【図18】



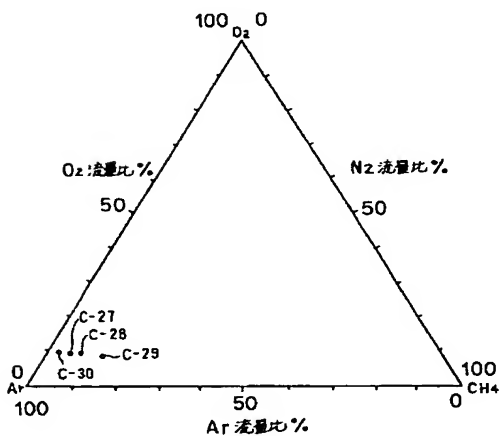
【図34】



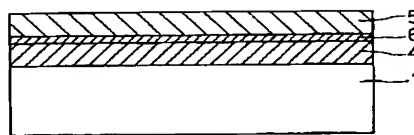
【図19】



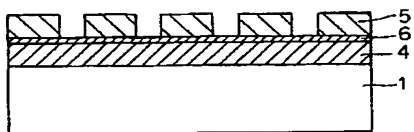
【図20】



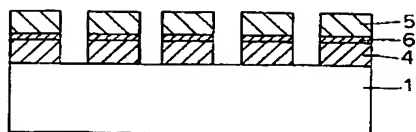
【図21】



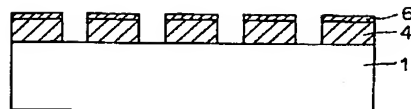
【図22】



【図23】



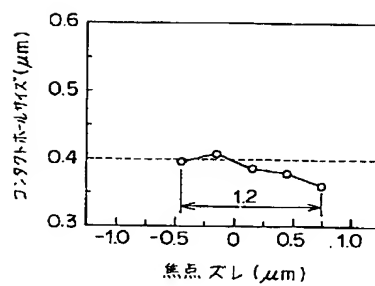
【図24】



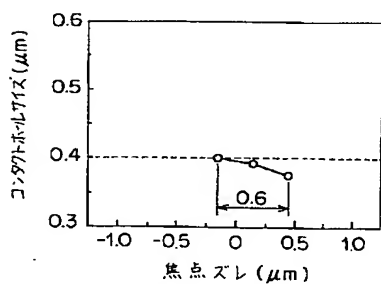
【図25】



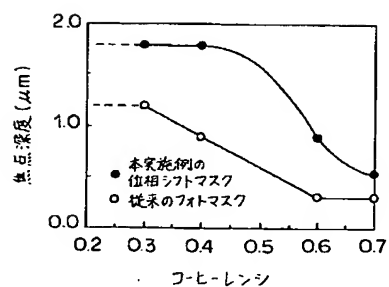
【図28】



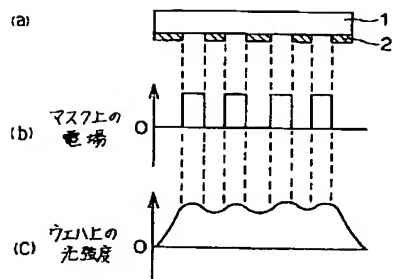
【図29】



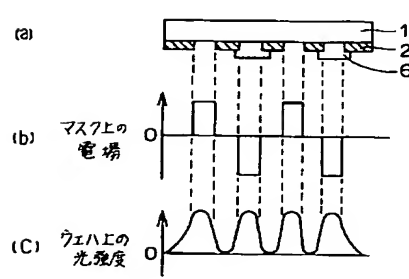
【図30】



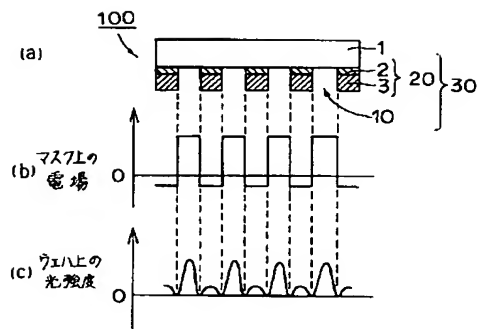
【図31】



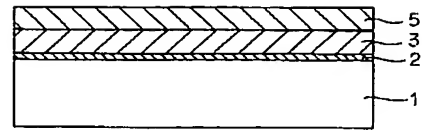
【図32】



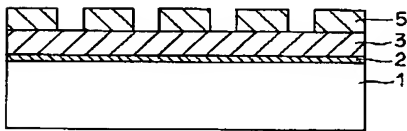
【図33】



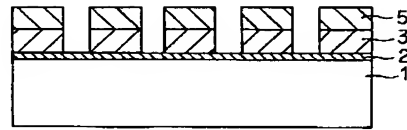
【図35】



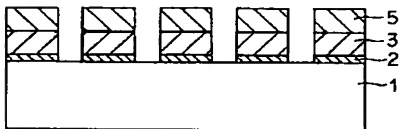
【図36】



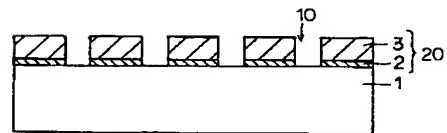
【図37】



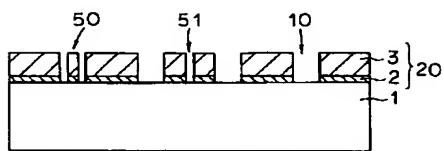
【図38】



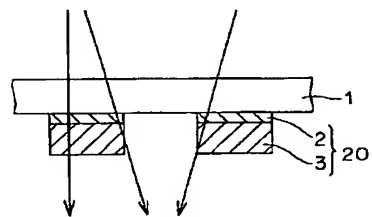
【図39】



【図40】



【図41】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H01L 21/3065

識別記号 片内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 21/302

H

(72)発明者 吉岡 信行  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機  
株式会社ユー・エル・エス・アイ開発研究  
所内

(72)発明者 宮崎 順二  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機  
株式会社ユー・エル・エス・アイ開発研究  
所内

(72)発明者 渡壁 弥一郎  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機  
株式会社ユー・エル・エス・アイ開発研究  
所内